

⑩ 公開特許公報 (A) 昭60-255873

Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑩公開 昭和60年(1985)12月17日
C 09 J 3/14		7102-4J	
C 08 F 299/00		8118-4J	
C 09 J 7/02	1 0 1	6770-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑩発明の名称 表面保護フィルム用放射線硬化型粘着剤

⑩特 願 昭59-112071

⑩出 願 昭59(1984)5月31日

⑩発 明 者 太 田 共 久 下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑩発 明 者 土 橋 明 彦 下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑩発 明 者 上 原 寿 茂 下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑩出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑩代 理 人 井理士 若林 邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

表面保護フィルム用放射線硬化型粘着剤

2. 特許請求の範囲

1. 不飽和重合能を分子内に有する放射線硬化性液体オリゴマー100重量部に対し、連鎖移動剤0.2〜2.0重量部および高分子量のゴム状重合体(分子量50,000以上)0.1〜5重量部を配合してなることを特徴とする表面保護フィルム用放射線硬化型粘着剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、金属板等の被覆体によく貼り付き、通電あるいは酸、塩化などの加工を行なうに耐えた耐久性を有する表面保護フィルム用放射線硬化型粘着剤に関するものである。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

従来、表面保護フィルムは、ステンレス板、アルミニウム板等の金属材料、塗装金属材料、樹脂板、ガラス等の表面保護のために用いられるも

のであが、基本的に必要な特性は、これらの被覆体に貼り付き、通電、加工後に剥離する際、粘着剤が転層しないことである。ところが、貼り付け後、長時間を要してから加工する場合、あるいは多段階にわたる加工行程の場合、最終段階まで表面保護フィルムが被覆体へ密着していないとフィルムが直ちに被覆体上に打撲を被す。すなわち、粘着フィルムは、さまざまな条件によって周辺より自然に剥離してくる欠点(以下この現象を「剥き」と称す。)を持っている。

このため、一般に用いられる粘着剤は、比較的高分子量、高粘度の重合体と粘着性を失わない程度に架橋させ、架橋力を高めるために用いられている。

一方、前記重合体は天然ゴム、合成ゴム等であったため、加工の際、有機溶剤中における溶剤の状態として、基材上に密着しなればならぬ。しかしながら、近年の公害、安全、省資源、省エネルギーの見地から、無溶剤化が注目されて

いる。無溶剤化対策として、特に叔状オリゴマーを利用した放射線硬化型粘着剤が開発をあげていれる。

そこで、本発明者らは、先に特開昭57-10667号に示すようにに酸状オリゴマを過酸化水素、酸素、酸素を供給するためのオリゴマ中の不飽和と二重結合を誘導しつつ、連鎖移動剤を添加することにより、酸素とともにも酸素性を有する酸状オリゴマについて提案した。

ところが、前述のように表面保護フィルムの場合、貼り付け後、加工行程まで長時間を要したり、2段階以上の行程などの条件下では、最終段階までに欠点である浮きを発生しやすい状況であった。

その厚さは、粘着テープ類の接着力の制離速度依存性の不質から、加工変形したときの基材フィルムに残留応力によって部分的に制離するものと考えられや。

そこで、本発明者らは、その欠点を改良すべ  
く、銅管座射を兼ねた銅管、熱状オリゴマレ造

緩移動剤と同時に高分子量のゴム状重合体を少量添加することにより、その目的を達成しうることを見出した。

〔 察明の目的 〕

すなわち本発明の目的は使れた接着性と接着力を持ち、浮きの発生のない経時変化の少ない表面保護フィルム用の放射線硬化型粘着剤を提供せんとするものである。

〔 發明の暗示 〕

しかし不発明は不飽和二重結合を分子内に有する放射線硬化性樹脂オリゴマー100重量部に對し、連鎖移動剤0.2~20重量部および高分子量のポリマー状重合体(分子量300,000以上)0.1~5重量部を配合してなることを特徴とする表面保護フィルム用放射線硬化性塗布剤の発明とする。

本発明粘着剤においては、連続増粘剤を添加することが必要であるが、この連続増粘剤としては、ブタメルカブタン、ラウリルメルカブタン、2-エチルヘキシルメルカブタン、エチ

レンジリコルシチオダリコレート、トリメチ  
ロールプロパントリス(β-チオプロピオネー  
ト)、ペンタエリスリトールテトラキス(β-  
チオプロピオネート)などのチオール化合物、  
ジフェニルジスルフィドなどの二硫化物、あ  
いは四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、  
ジクロロベンゼンなどのハロゲン化合物が挙げ  
られ、

これは単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。これらの通融膨潤剤は、放熱解離化時の油剤に果糖等の $\alpha$ を抑制するために添加される。その目的のためには、その添加量を0.2~2.0重量部好ましくは、2~15重量部の範囲で選択する必要があふ。この量が0.2重量部未満では、果糖膨潤の効果が不十分であつた。2.0重量部を超えると硬化が十分で、融力不足で膜特性に影響を与へる。

他方、本発明に用いられる必須成分としての  
高分子量のゴム状重合体とは、アクリル酸エス  
テル系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエ

ンゴム系、クロロブレン系、エチレン-酢酸ビニル系などがあり、オリゴマとの相溶性を考慮して選択される。その分子量は、高速液体クロマトグラフなどの測定法により、300000以上である。

これらのゴム状重合体の添加量は0.1~5重量部の範囲で選ばれる。特に0.5~2重量部程度が好ましい。0.1重量部未満では、効果が不十分であるし、5重量部を越えようと、増粘して、装置の下で施工することが困難となる。

炭化分子内に不飽和と二重結合を有する炭素鎖  
 炭化型炭素アクリルモノマーとして、主鎖がアクリル  
 酸アクリルモノマーであるポリメタクリル酸アクリル  
 酸アクリルモノマーを塩基性炭素アクリルモノマー  
 をはじめ、ポリオキシエチレンアクリレート、ポリス  
 テレンアクリレート、クロテンアクリレート、エ  
 ポキシアクリレートなどの不飽和と二重結合を有  
 する分子があり、炭素鎖と炭素鎖の間に炭素鎖が  
 アクリルモノマー、炭素鎖がアクリルモノマー、  
 ポリオキシエチレン、ポリオキシエチレン炭素鎖

のブレポリマである。また、そのオリゴマは無状で無溶剤であって希剤を使用しても少量である。さらにその分子重としては約1,000~5

4,000の範囲である。

なお、本発明において、特に好ましい結果が得られるのは、反応性の高い、アクリル系の二重結合を付与したオリゴマである。

また、さらにその放射線硬化型状態オリゴマにモノマを加えるなり、更に必要に応じて粘着付与剤、軟化剤、硬化防止剤、充填剤、顔料等を混入する場合がある。

本発明でいう放射線とは、活性エネルギー線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、中性子線、加速電子線のような電離性放射線並びに紫外線という。また場合によっては酸化促進剤を含有されることでもきるが照射する場合、特に注意を要する点は無放射線外である。つまり、発生したラジカルが、空気中の酸素によって阻害されるので、場合によっては、窒素などの不活性ガスで置換するが、皮膜上セフィラム等で保護しても良い。

以下実施例をもって説明する。なお、以下において図とあるのは重量比を示す。

#### 実施例1

アクリル酸ブタール80部、メタクリル酸グリシジル20部を触媒の存在下で塊状重合を行ない、無溶剤のアクリル系共重合体を合成した。次いで、アクリル酸8部を付加反応させ、無触媒不飽和二重結合を有ったアクリル系の放射線硬化型状態オリゴマ（粘度： $5 \times 10^4$  CPS（25℃））を合成した。そのオリゴマ100部に、連鎖移動剤として、エタレンジリコールジテオダリコレート10部、さらにアクリルゴム（東亜ペイント㈱製、商品名：トアアロンPS-220）を2部添加して、放射線硬化型粘着剤を作成した。その無溶剤粘着剤を片面0.1mm厚の60μmポリエチレンフィルムに厚さ5μmになるように塗布した。続いて、リニアフィラメント型の電子線照射装置（Energy Science Inc. 製；商品名エレクトロカーテン）で、加速電圧175kV、ビーム電流5mAを用い、

真空露出気下（酸素濃度500ppm）で4Mradの線量の電子線を照射することにより、重合、網状化させた。得られた表面保護用粘着フィルムの特性試験結果を表1に示す。

#### 実施例2

アクリル酸エチル10部、アクリル酸ブタール75部、メタクリル酸グリシジル15部を共重合し、アクリル酸を85部付加させ実施例1と同様にアクリル系の放射線硬化型状態オリゴマを合成した。そのオリゴマ100部に、因臭化炭素10部、さらにアクリルゴム（帝因化学産業㈱製、ティンゴム#77）1部を混合して、放射線硬化型粘着剤を作成した。そして、同様に電子線照射して、ポリエチレンの表面保護用粘着フィルムを作成した。

その試験結果を表1に示す。

#### 比較例1

実施例1の粘着剤の中で連鎖移動剤であるエタレンジリコールジテオダリコレート10部のみを除いた配合の粘着剤で、同様にして粘着フ

ィルムを作成した。結果を表1に示す。

#### 比較例2

実施例1の粘着剤の中でアクリルゴム2部のみを除いた粘着フィルムを作成した。結果を表1に示す。

#### 比較例3

アクリルゴム（東亜ペイント製トアアロンPS-220）100部と熱架橋剤コロネートL（日本ポリウレタン㈱製、多官能イソシアネート）5部からなる粘着剤を20%トルエン相液とし、実施例1と同様に60μmのポリエチレンフィルムに固形分で5μm塗布し、90℃5分加熱乾燥して粘着フィルムを得た。結果を表1に示す。

以下表1

## (発明の効果)

表1に示す結果から明らかなように本発明によれば、放射線硬化型無状オリゴマに連鎖移動剤と高分子量のゴム状重合体からなる無溶剤粘着剤は、放射線硬化し、優れた接着性と剥離力を持ち、貼り付け後、高温下、あるいは乾りなどの加工後も粘りくともなく、さらに接着力の経時変化も少なく表面保護用として優れた効果を奏するものである。

代理人弁護士 吉 林 邦 彦



表1 表面保護用粘着フィルムの試験結果

項 目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
初期接着力 <sup>1)</sup> (g/25mm)	120	105	50	120	120
接着力の 経時変化 <sup>2)</sup>	105	110	105	105	250
加熱剥離 <sup>3)</sup>	○	○	U <sub>2</sub>	U <sub>2</sub>	○
エリタモン 乾り試験 <sup>4)</sup>	○	○	U <sub>2</sub>	U <sub>2</sub>	○

1) JIS-C-2107に準じて測定。(基材: SUS430BA板)

2) 65℃の熱板プレスで10kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で24時間処理して、接着力の増加率を測定。

3) 80℃24時間放置しカラー鋼板(表面粗さ5μ)の貼り付き状態を観察。

( ○ U<sub>1</sub> U<sub>2</sub> U<sub>3</sub> )  
( 付きなし 付き小 中 大 )

4) 粘着フィルムを貼付けたSUS 304 2 B板をJIS B 7777に準じて800エリタモン乾りを行ない、表面放置1日後の付きの状況を観察。

( 評価: 3)と同じ )

PAT-NO: JP360255873A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60255873 A  
TITLE: RADIATION-CURABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE  
FOR SURFACE PROTECTIVE FILM  
PUBN-DATE: December 17, 1985

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
OOTA, TOMOHISA  
DOBASHI, AKIHIKO  
UEHARA, TOSHISHIGE

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
HITACHI CHEM CO LTD N/A

APPL-NO: JP59112071  
APPL-DATE: May 31, 1984

INT-CL (IPC): C09J003/14, C08F299/00 , C09J007/02  
US-CL-CURRENT: 522/120

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled adhesive which has excellent adhesion and cohesive force, does not cause lifting and little changes with time, by blending a chain transfer agent and a high-molecular rubbing polymer with a radiation- curable liquid oligomer.

CONSTITUTION: 0.2~20pts.wt. chain transfer agent and 0.1~5pts.wt. high-molecular rubbery polymer having an MW of 300,000 or above are blended with 100pts. wt. radiation-curable liquid oligomer contg. unsaturated double

bonds. Examples of the chain transfer agents are thiol compds. such as butyl mercaptan and ethylene glycol dithioglycolate; disulfides such as diphenyl disulfide; and halides such as carbon tetrachloride. Examples of the rubbery polymers are acrylate copolymers, chloroprene polymer and ethylene/vinyl acetate copolymer.

COPYRIGHT: (C)1985, JPO&Japio